

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002025971 A

(43) Date of publication of application: 25.01.02

(51) Int. Cl

H01L 21/306

B08B 3/08

B08B 7/00

H01L 21/027

H01L 21/304

(21) Application number: 2000202037

(22) Date of filing: 04.07.00

(71) Applicant:

**SEIKO EPSON CORP SUMITOMO
PRECISION PROD CO LTD**

(72) Inventor:

**NAKAJIMA TOSHIKI
SUZUKI KATSUMI
NAKATSUKA TAKESHI
YAMANO KUNIKO**

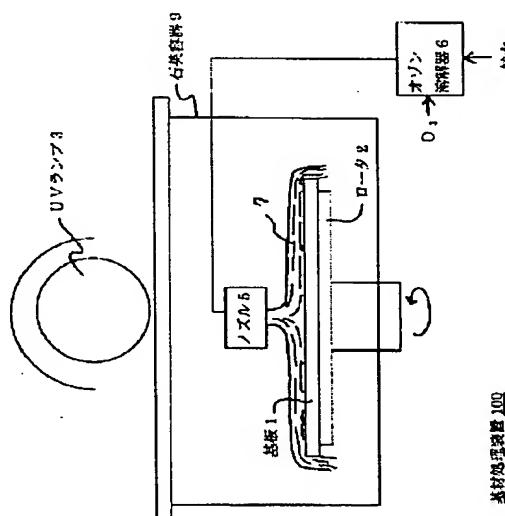
**(54) SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND
DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING
ELECTRONIC DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist separating technique which has a high reaction rate, is clean, and causes less damage to a substrate.

SOLUTION: An ozonized water 7 containing an acetic acid is continuously fed to the center of a substrate 1 as the substrate 1 is rotated. All the surface of the substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays by the use of a UV lamp 3. The ozonized water 7 containing an acetic acid is made to flow over the surface of the substrate 1 as the surface of the substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays, by which resist attached to the surface of the substrate 1 is efficiently removed.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-25971

(P2002-25971A)

(43)公開日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 01 L 21/306

B 08 B 3/08

A 3 B 1 1 6

B 08 B 3/08

7/00

3 B 2 0 1

7/00

H 01 L 21/304

6 4 3 A 5 F 0 4 3

H 01 L 21/027

6 4 5 D 5 F 0 4 6

21/304

6 4 3

6 4 7 Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 9 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2000-202037(P2000-202037)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22)出願日

平成12年7月4日(2000.7.4)

(71)出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72)発明者 中島 俊貴

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
一エプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅善 (外1名)

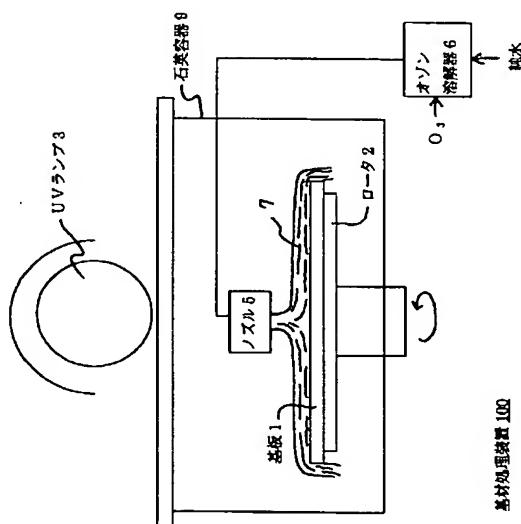
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 基材処理方法、基材処理装置及び電子デバイスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ないレジスト剥離技術を提供する。

【解決手段】 基板1を回転させながら、その中心部に酢酸を含有するオゾン水7を連続的に供給する。基板1の表面全体に、UVランプ3により紫外線を照射する。基板1の表面に紫外線を照射しながら、その表面上で酢酸を含有するオゾン水7を流動させることにより、基板1の表面に付着するレジストが効率的に除去される。



基材処理装置 100

【特許請求の範囲】

【請求項1】 处理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着する有機物を除去することを特徴とする基材処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の基材処理方法において、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項3】 請求項2に記載の基材処理方法において、前記処理すべき基材の表面上で前記オゾン水を流動させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項4】 請求項3に記載の基材処理方法において、前記オゾン水を層状で流動させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項5】 請求項1に記載の基材処理方法において、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項6】 請求項5に記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質を、水蒸気とともに又は水若しくはオゾン水に含有させて供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質が、酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、又は炭酸、炭酸水素塩若しくは炭酸塩であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項8】 請求項7に記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸又は炭酸水素アンモニウムであることを特徴とする基材処理方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載の基材処理方法において、前記基材が半導体基板又は液晶パネル用基板であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載の基材処理方法において、基材表面に付着する有機物がレジスト膜であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項11】 請求項2に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項12】 請求項5に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水蒸気を供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項13】 請求項6に記載の基材処理方法を実施

することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含有する水及びオゾンガスを供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項14】 請求項1乃至10のいずれかに記載の基材処理方法によって基材表面に付着する有機物を除去する工程を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体基板や液晶パネル用基板等の基材の表面からレジスト等の有機物を除去するのに好適に使用される基材処理方法及び基材処理装置に関し、特にオゾンを利用した基材処理方法及び基材処理装置に関する。また、本発明は、このような基材処理方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造プロセスにおいては、半導体基板の表面に対してレジスト塗布エッティングーレジスト剥離の工程が繰り返される。ここにおけるレジスト剥離は、剥離液や硫酸／過水混合液を使用するウエット処理と、プラズマによるドライ処理（アッシング）とに大別され、それぞれ用途によって使い分けられている。両者を比較した場合、ウエット処理の方が経済的である。これは、プラズマによるドライアッシングが真空等を必要とするためである。

【0003】 しかしながら、剥離液や硫酸／過水混合液を使用するウエット処理は、その剥離液や硫酸／過水混合液が総じて環境汚染物質であることから、環境上の問題が大きい。このため、環境面での問題がないクリーンで経済的な代替方法の開発が進められており、その一つとしてオゾンによる剥離処理が考えられている。

【0004】 オゾンは、周知の通り、強力な酸化力を有しており、しかも、分解して酸素になるため、環境汚染の懸念がなく、排ガス、排液処理の問題もないことから、クリーンな酸化分解剤として注目を集めている。

【0005】 オゾンを用いた基板処理は、気相処理と液相処理とに大別される。気相処理は、オゾンを含むオゾンガスにより基板表面を処理するものである。一方、液相処理は、オゾンが溶解したオゾン水により基板表面を処理するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、オゾンを用いた従来の基板処理には、次のような問題がある。

【0007】 アッシングと呼ばれる気相処理の場合は、反応速度を上げるため基板を200～300℃の高温に加熱する必要があり、加熱コストが嵩むだけでなく、その加熱によって基板がダメージを受けるおそれもある。

【0008】 これに対し、液相処理の場合は、オゾン水

の高温加熱が不可能なこともあって、加熱による問題は生じないが、その一方で、反応レートが著しく低いという本質的な問題がある。このためオゾン水による液相処理は、レジスト剥離では実用化には至っておらず、せいぜい基板の洗浄程度でしか実用化されていないのが現状である。

【0009】本発明の目的は、反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ない基材処理方法、基材処理装置、及びこの基材処理方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、オゾンによる気相処理及び液相処理に着目し、その反応性の向上を目指して種々の実験を行った。その結果、以下の事実が判明した。

【0011】オゾン水による酸化分解能力を高める方法として、オゾンよりも更に酸化力の強い酸化性ラジカルを発生させることができており、その酸化性ラジカルを発生させる方法としては、過酸化水素の添加、紫外線の照射等がある。

【0012】本発明者らは、オゾン水によるレジスト剥離処理において、その剥離性を高めるべく、オゾン水に過酸化水素を添加したところ、過酸化水素によるオゾンの自己分解作用が勝り、剥離性は逆に低下した。即ち、オゾン水によるレジスト剥離処理においては、酸化性ラジカルは有效地に機能しなかった。しかし、オゾン水の存在下で基板表面に直接、紫外線を照射した場合は、大幅な剥離性の向上が認められた。

【0013】その理由を調査したところ、基板表面への紫外線の照射は、基板表面に付着する有機物の結合を切断して、その有機物をオゾン水によって分解処理されやすい状態に改質することが判明し、酸化性ラジカルの発生源としてよりも、オゾン水による酸化分解に先立つ有効な有機物改質手段として機能することが明らかになった。

【0014】(1) 本発明の基材処理方法は、かかる知見を基礎として開発されたものであり、処理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着する有機物を除去するものである。本発明では、処理すべき基材の表面に、オゾンに加えて、オゾンの分解を抑制する物質を供給しているため、有機物改質のための紫外線照射を行なっても、オゾンの自己分解が効果的に抑制される。そのため、オゾンの濃度低下が抑制され、結果として高い有機物除去効果が得られる。

【0015】(2) 上記(1)の基材処理方法においては、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水

を供給することができる。オゾンが溶解したオゾン水は、オゾンガスに比べるとオゾン濃度が低く、単独では高い反応レートを示さない。しかし、基板表面上の有機物に紫外線を照射すると、その有機物の結合が切れその有機物が分解されやすい状態となり、結果として液相処理においても、高い有機物除去効果が得られる。

【0016】(3) 上記(2)の基材処理方法においては、前記処理すべき基材の表面上で前記オゾン水を流動させることが好ましい。すなわち、本発明の基板処理方法では、紫外線の照射による改質と、これに続くオゾン水による酸化と、その流動による物理的な除去作用により、基板の表面に付着する有機物が効率的に除去される。しかも、排水、排ガスの問題がなく、基板の加熱も必要としない。

【0017】(4) 上記(3)の基材処理方法においては、オゾン水の流動形態としては、そのオゾン水を層状で流動させるのが好ましい。層状流動は、液置換が活発で、基板の表面に多量のオゾンを供給できる点、強力な物理的除去作用を期待できる点、及び均一処理が可能な点で有効であるだけでなく、紫外線に曝される時間が短いため、オゾンの自己分解を抑制でき、また、酸化性ラジカルによる酸化分解を期待できる点でも、紫外線との組合せ上、特に効果的である。

【0018】(5) 上記(1)の基材処理方法においては、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することもできる。基材表面上の有機物に紫外線を照射すると、その有機物の結合が切れその有機物が分解されやすい状態となる。その状態で、オゾン濃度が高いオゾンガスが供給されるので、気相処理において高い有機物除去効果が得られる。そのうえ、オゾンの分解を抑制する物質の存在により、オゾンの自己分解が抑制され、オゾン濃度低下も抑制されているので、有機物除去効果がさらに高くなる。

【0019】(6) 上記(5)の基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質を、水蒸気とともに又は水若しくはオゾン水に含有させて供給することが好ましい。このため、オゾンの分解を抑制する物質を効果的に供給することができる。水蒸気とともに供給する場合には、水蒸気とは別の導入孔から供給してもよいし、水蒸気と同じ導入孔から供給してもよい。水に含有させて供給する場合には、温水に含有させて供給することもできる。また、オゾンガスの供給に加えて酢酸を含有するオゾン水をさらに供給するようにすることもできる。

【0020】(7) 上記(1)乃至(6)のいずれかの基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質が、酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、又は炭酸、炭酸水素塩若し

くは炭酸塩であることが好ましい。これら物質は、オゾンが分解して生成するOHラジカルを捕捉する効果（スカベンジャー効果）を有し、該OHラジカルがさらにオゾン分解を促進するのを防止する作用を有する。

【0021】(8) 上記(7)の基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸又は炭酸水素アンモニウムであることがより好ましい。前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸である場合には、この水溶液は酸性を示すため、アルカリ性溶液中で分解しやすいオゾンの濃度の保持には特に有利である。前記オゾンの分解を抑制する物質が炭酸水素アンモニウムである場合には、この水溶液はアルカリ性を示すが、オゾン濃度の保持効果が見られる。また、分解対象の有機物によっては、アルカリ性溶液に溶けやすい場合もあり、このような場合には、炭酸水素アンモニウムの添加が好ましい。

【0022】(9) 上記(1)乃至(8)のいずれかの基材処理方法においては、前記基材が半導体基板又は液晶パネル用基板であることができる。

【0023】(10) 上記(1)乃至(9)のいずれかの基材処理方法においては、基材表面に付着する有機物がレジスト膜である。したがって、本発明においては、半導体基板や液晶パネル用基板におけるレジスト剥離等の処理に効果がある。

【0024】(11) 本発明の基材処理装置は、上記(2)の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、液相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0025】(12) 本発明の基材処理装置は、上記(5)の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水蒸気を供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、気相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0026】(13) 本発明の基材処理装置は、上記(5)の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含有する水及びオゾンガスを供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、気相・液相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0027】(14) 本発明の電子デバイスの製造方法は、上記(1)乃至(10)のいずれかの基材処理方法によって基材表面に付着する有機物を除去する工程を有している。このため、基材表面からレジスト等をより完全に除去することができるので、製造される電子デバイス（半導体装置や液晶装置）の信頼性を高めることができ

きる。また、基材表面からレジスト等をより効率的に除去することができるので、電子デバイス（半導体装置や液晶装置）をより低コストで製造することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】（実施形態1）以下に本発明の実施形態1を図面に基づいて説明する。図1は実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0029】実施形態1の基材処理装置100は液相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面10にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0030】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をロータ2上に載せる。次いで、ロータ2を作動させ、基板1を回転させながら、ロータ2の中心部上に設けられたノズル5から基板1の中心部にオゾン水7を連続的に供給する。また、ロータ2の上方に設けられたUVランプ3により、基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0031】ここにおけるオゾン水7は、オゾン溶解器20で純水にオゾンガスを注入して、オゾンを溶解させたオゾン水である。

【0032】オゾン水7中の溶解オゾン濃度は、反応性の点から高濃度ほど良く、10ppm以上が好ましく、50ppm以上が特に好ましい。50ppm以上の高濃度のオゾン水7も、高濃度オゾンガスと加圧を組み合わせることにより生成可能である。オゾン水7の供給量としては、基板単位面積・単位時間当たり0.5~100mL/cm²が好ましい。この供給量が少ないと、十分な反応性を確保できない。多すぎる場合は反応に寄与しないオゾンが増えるため利用効率が下がる。

【0033】オゾン水7中の溶解オゾンは、経時的に分解が進む。この分解を抑えるために、そのオゾン水7には酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、炭酸、炭酸水素塩若しくは炭酸塩等の、オゾン分解を抑制する物質を添加しておく。

【0034】紫外線の強度については、レジストの種類及びオゾン水濃度により適正値が異なる。弱すぎる場合は有機物の結合の切断が進まず、また強すぎるとオゾンの自己分解が顕著となり、レジストの分解が進まない。

【0035】基板1の中心部に供給されたオゾン水7は、基板1の回転に伴う遠心力により基板1の表面上で周囲へ広がり、層状、即ち薄い水膜となって中心部から外周部へ流動する。紫外線は、この流動する水膜を通して、基板1の表面に照射される。

【0036】基板1の表面に照射された紫外線は、その表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜にオゾン水が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、更に水流による物理的な力が加わるため、そのレジスト膜が高いレート

で分解除去される。紫外線の照射がないと、レジスト膜の改質が行われないため、オゾン水の強力な流動をもってしても、高い反応レートは確保できない。

【0037】これから分かるように、紫外線は基板1の表面に付着する有機物に直接作用し、その表面上を流動するオゾン水に対する作用を期待するものではないが、二次的な作用としてオゾン水中のオゾンの自己分解と酸化性ラジカルの発生が起こる。ここで、オゾン水は基板1上を薄い水膜状態で流動するので、紫外線との接触時間が短く、オゾンの自己分解が抑制されるため、酸化性ラジカルによる酸化分解作用が期待できる。

【0038】水膜の厚みは、基板1上へのオゾン水7の供給速度と、基板1の回転速度によって律速的に決定され、それが薄いほど、ガス混合オゾン水7中のオゾンの利用効率が上がるが、極端に薄いと反応時間（接触時間）が短くなりすぎ、反応性の低下を招く。

【0039】オゾン水7は、80°C以下の温度で加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎるとオゾンの自己分解が顕著になり、オゾンが無駄に消費される。

【0040】(実施形態2)以下に実施形態2を図面に基づいて説明する。図2は実施形態2に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0041】実施形態2の基材処理装置200は気相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0042】基材処理装置200は、石英製の容器29、基板1を保持するホルダ21、オゾンガスを導入するオゾンガス導入孔22、オゾンガスを基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一にオゾンガスを供給するオゾンガス供給ヘッド23、水蒸気及び酢酸蒸気を導入する水蒸気・酢酸蒸気導入孔24、装置内を排気する排気孔28、及び基板に紫外線を照射するUVランプ3を備えている。

【0043】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をホルダ21上に載せる。排気孔28から系内のガスを排気しながら、オゾンガス導入孔22、水蒸気・酢酸蒸気導入孔24を通して、オゾンガス、水蒸気及び酢酸を所定量の割合で系内に導入する。オゾンガスはオゾンガス供給ヘッド23から基板に均一に供給される。基板1の上方にはUVランプ3が設けられており、このUVランプ3により基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0044】紫外線の強度については、レジストの種類及びオゾン水濃度により適正値が異なる。弱すぎる場合は有機物の結合の切断が進まず、また強すぎる場合はオゾンの自己分解が顕著となり、レジストの分解が進まない。

【0045】基板1の表面に照射された紫外線は、その

表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜にオゾン及び水蒸気が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、高いレートで分解除去される。このとき、水蒸気がレジスト膜表面において凝集し水膜を形成する条件を採用することが好ましい。分解された有機物がこの水膜を通じて半導体ウエーハから離脱しやすくなるからである。

【0046】系内には、オゾンの分解を抑制する物質としての酢酸蒸気が導入されているので、紫外線照射によるオゾンの自己分解が抑制され、そのため、オゾンガスの濃度が低下するのを抑制できる。

【0047】基板1は加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎると加熱コストが嵩む。

【0048】(実施形態3)以下に実施形態3を図面に基づいて説明する。図3は実施形態3に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0049】実施形態3の基材処理装置300は気相・液相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0050】基材処理装置300は、石英製の容器39、基板1を保持するホルダ31、オゾンガスを導入するオゾンガス導入孔32、オゾンガスを基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一にオゾンガスを供給するオゾンガス供給ヘッド33、水蒸気を含有する温水を基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一に温水・酢酸を供給する温水・酢酸供給ノズル35、装置内を排気する排気孔38、及び基板に紫外線を照射するUVランプ3を備えている。

【0051】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をホルダ31上に載せる。オゾンガス導入孔32及び温水・酢酸導入孔34を通して、オゾンガス、水及び酢酸を所定量の割合で系内に導入する。オゾンガスはオゾンガス供給ヘッド33から基板に均一に供給される。基板1の上方にはUVランプ3が設けられており、このUVランプ3により基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0052】基板1の表面に照射された紫外線は、その表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜に酢酸を含有する温水が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、高いレートで分解除去される。温水には酢酸が含まれているので、紫外線照射によるオゾンの自己分解が抑制され、そのため、オゾンガスの濃度が低下するのを抑制できる。また、分解された有機物は温水により容易に半導体ウエーハから離脱する。

【0053】基板1は加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎると加熱コストが嵩む。

【0054】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0055】(実施例1) i線露光用ポジ型レジスト
(住友化学P F 158) $1\text{ }\mu\text{m}$ が塗布された4インチのシリコンウエーハを 1000 rpm の速度で回転せながら、塗布面全体に紫外線を照射し、且つ、塗布面の中心部にオゾン水を $0.25\text{ L}/\text{分}$ の流量で供給することにより、ウエーハ表面のレジストを除去した。

【0056】紫外線の照射は低圧水銀ランプにより行い、UV照度は 20 mW/cm^2 とした。オゾン水は、オゾン溶解器で純水にオゾンガスを注入することにより生成した。オゾン水の水温は 22°C であり、溶解オゾン濃度は 50 ppm である。オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量は $3\text{ mL/cm}^2\text{ 分}$ である。オゾン水には、オゾン分解抑制のために酢酸を 0.01 mol/L の濃度で添加した。

【0057】レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $4400\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $3000\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0058】(実施例2) オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量を $10\text{ mL/cm}^2\text{ 分}$ に増やした。それ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $4800\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $3400\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0059】(実施例3) オゾン水の水温を 40°C に上昇させた。水温の上昇に伴って溶解オゾン濃度は 30 ppm に低下した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $5000\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $3600\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0060】(実施例4) UV照度を 30 mW/cm^2 に増大させた。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $4900\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $3500\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0061】(実施例5) オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量を $10\text{ mL/cm}^2\text{ 分}$ に増やすと共に、UV照度を 30 mW/cm^2 に増大させた。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $5300\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $3900\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0062】(比較例1) 紫外線の照射を省略した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $2300\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $1700\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0063】(比較例2) 実施例1で使用したオゾン水にウエーハを浸漬し、ディップ処理によりレジスト剥離を行った。ウエーハ中央部におけるレジストの除去レートは更に低い $550\text{ \AA}/\text{分}$ に低下した。

【0064】(比較例3) 実施例1で使用したオゾン水を用いてディップ処理によりレジスト剥離を行うと共に

に、紫外線の照射を併用した。ウエーハ中央部におけるレジストの除去レートは $700\text{ \AA}/\text{分}$ であった。

【0065】(実施例6) 高圧水銀ランプ(G S H I -6)を用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートはウエーハ中央部で $4500\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部では 3100 \AA であり、3分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0066】(比較例4) 紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $2400\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $1800\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべてのレジストの除去には5分以上必要であった。

【0067】(比較例5) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $4200\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $1500\text{ \AA}/\text{分}$ であり、比較例4より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0068】(比較例6) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $3700\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $1700\text{ \AA}/\text{分}$ であり、比較例4より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0069】(実施例7) i線露光用ポジ型レジスト
(住友化学P F 158) $1\text{ }\mu\text{m}$ をi線露光用ネガ型レジスト(J S R N F R 015) $3\text{ }\mu\text{m}$ に変更した。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $3000\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $2500\text{ \AA}/\text{分}$ であり、12分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0070】(実施例8) 高圧水銀ランプ(G S H I -6)に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例7と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $2700\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $2200\text{ \AA}/\text{分}$ であり、14分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0071】(実施例9) 酢酸に代えて、炭酸水素アンモニウムを用いた。これ以外は実施例8と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $2600\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $2000\text{ \AA}/\text{分}$ であり、15分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0072】(比較例7) 紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例7と同じである。レジストの除去レートは、ウエーハ中央部で $1600\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエーハ周辺部で $1400\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべてのレジストの除去には20分以上必要であった。

【0073】(比較例8) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例7と同じである。

レジスト除去レートは、ウエハ中央部では $2600\text{ \AA}/\text{分}$ であったが、ウエハ周辺部では $1300\text{ \AA}/\text{分}$ となり、比較例7より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0074】(比較例9)オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例8と同じである。レジスト除去速度はウエハ中央部では $1800\text{ \AA}/\text{分}$ であったが、ウエハ周辺部では $1000\text{ \AA}/\text{分}$ となり、比較例7より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0075】(実施例10)i線露光用ポジ型レジスト(住友化学P F 158) $1\mu\text{m}$ をエキシマ露光用ポジ型レジスト(東京応化TDUR-P 015) $1\mu\text{m}$ に変更した。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で $2800\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $2200\text{ \AA}/\text{分}$ であり、5分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0076】(実施例11)高圧水銀ランプ(G S H I-6)に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例10と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で $2600\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $2000\text{ \AA}/\text{分}$ であり、5分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0077】(比較例10)紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例10と同じである。レジスト除去速度はウエハ中央部、ウエハ周辺部とともに、 $600\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべてのレジストの除去には16分以上必要であった。

【0078】(比較例11)オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例10と同じである。レジスト除去速度は、ウェハー中央部で $2700\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $900\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべてのレジスト除去には12分必要であった。

【0079】(比較例12)オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例11と同じである。レジスト除去速度は、ウェハー中央部で $2300\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $1200\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべてのレジスト除去には9分必要であった。

【0080】(実施例12)i線露光用ポジ型レジスト(住友化学P F 158) $1\mu\text{m}$ を反射防止膜(信越化学DUV-42) $0.1\mu\text{m}$ に変更した。これ以外は実施例6と同じである。反射防止膜の除去速度は、ウェハー中央部で $280\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $230\text{ \AA}/\text{分}$ であり、5分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0081】(実施例13)高圧水銀ランプ(G S H I-6)に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例12と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハー中央部、ウエハ周辺部ともに、 $320\text{ \AA}/\text{分}$ であり、4分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0082】(実施例14)酢酸に代えて炭酸水素アン

モニウムを用いて反射防止膜の除去を行なった。これ以外は実施例13と同じである。反射防止膜の除去レートは $500\text{ \AA}/\text{分}$ 以上であり、2分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0083】(比較例13)紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例12と同じである。処理前後で反射防止膜の膜厚の変化は見られず、除去不能であった。

【0084】(比較例14)オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例12と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハー中央部で $260\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $170\text{ nm}/\text{分}$ であり、すべての反射防止膜の除去には6分必要であった。

【0085】(比較例15)オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例13と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハー中央部で $210\text{ \AA}/\text{分}$ 、ウエハ周辺部で $180\text{ \AA}/\text{分}$ であり、すべての反射防止膜の除去には6分必要であった。

【0086】(実施例15)石英ガラス製の処理容器中に、反射防止膜(信越化学DUV-42) $0.1\mu\text{m}$ が塗布されたシリコンウェハーをセットし、さらに 0.1 mol/L の酢酸水溶液を加えて密閉した後、摂氏 100 度に加熱し、酢酸を含んだ水蒸気雰囲気とした。この際、酢酸水溶液は直接半導体ウェハーにかかるようになつた。石英ガラスを通して、高圧水銀ランプ(G S H I-6)によりシリコンウェハー全面に紫外線を照射しつつ、処理容器中に濃度 300 mg/m^3 のオゾンガス $1\text{ L}/\text{分}$ と水蒸気を供給し、3分間処理を行なつた。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0087】(比較例16) 0.1 mol/L 酢酸水溶液に代えて純水を用いた。その他は実施例15と同じである。処理後、ほとんどの部分で反射防止膜は除去されていたが、オゾンガス供給口から離れた一部で残渣物が見られた。

【0088】(実施例16)実施例15においては、石英容器中に酢酸水溶液を置き、密閉後加熱することによって、系内に、酢酸を水蒸気とともに供給したが、実施例16においては、図2の基材処理装置を用いて、水蒸気及び酢酸蒸気導入孔24を通して、系内に、水蒸気及び酢酸蒸気を導入した。これ以外の条件は実施例15と同じである。3分間処理を行なつた。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0089】(実施例17)実施例15においては、石英容器中に酢酸水溶液を置き、密閉後加熱することによって、系内に、酢酸を水蒸気とともに供給したが、実施例17においては、図3の基材処理装置を用いて、温水・酢酸導入孔34を通して、系内に、酢酸を含有する温水を導入した。これ以外の条件は実施例15と同じである。3分間処理を行なつた。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0090】本発明の基板処理方法は、シリコンウエーハに代表される半導体ウエーハにおける有機物の除去だけでなく、液晶用ガラス基板におけるレジスト等の有機物の除去にも適用可能である。液晶用ガラス基板に対しても、これを回転させながら中心部にオゾン水を供給するとか、傾斜した基板にスリットノズルからオゾン水を供給するといった方法により、その表面上でオゾン水を層状流動させることができる。

【0091】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明の基材処理方法は、処理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着するレジスト等の有機物を高レートで除去することができる。しかも、基板の高温加熱を必要としないので、基板が受けるダメージを大幅に軽減でき、経済的である。更に、有機溶剤のような環境汚染物質を使用しないクリーンな処理法であるため、安全性及び衛生面で優れ、複雑な排液処理、排ガス処理を必要としないので、この点からも経済性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。

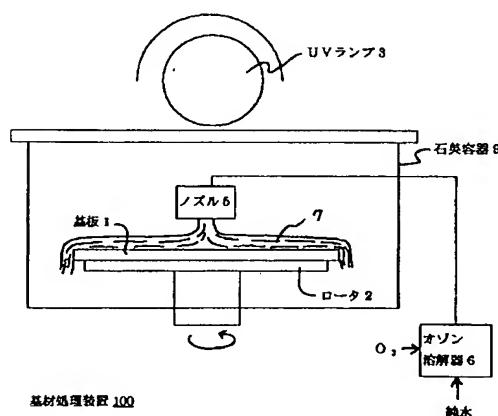
【図2】 本発明の実施形態2に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【図3】 本発明の実施形態3に係るレジスト剥離処理の説明図である。

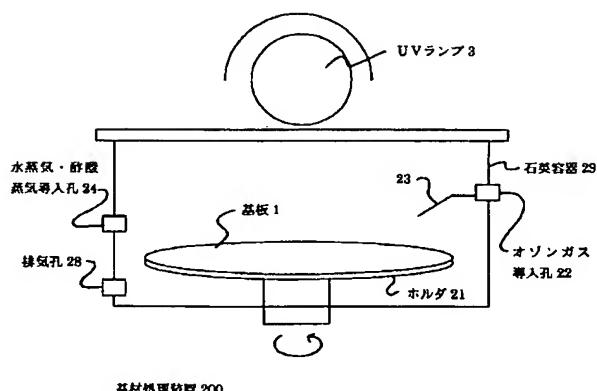
【符号の説明】

1	ウエーハ(基板)
2	ロータ
3	UVランプ
5	ノズル
6	オゾン溶解器
7	オゾン水
10	石英容器
21	ホルダ
22	オゾンガス導入孔
23	オゾンガス供給ヘッド
24	水蒸気・酢酸蒸気導入孔
28	排気孔
29	石英容器
31	ホルダ
32	オゾンガス導入孔
33	オゾンガス供給ヘッド
20	34 温水・酢酸導入孔
35	温水・酢酸供給ノズル
38	排気孔
39	石英容器
100, 200, 300	基材処理装置

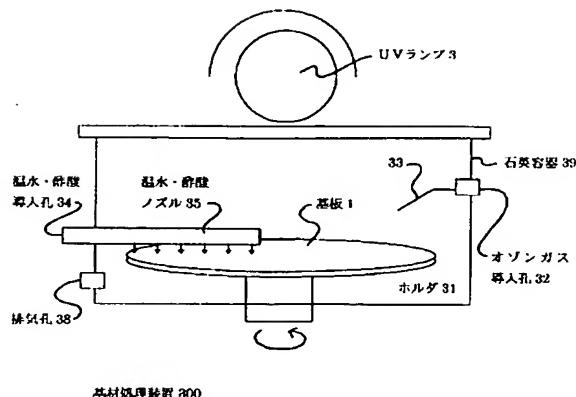
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7
H 01 L 21/304

識別記号

6 4 5

6 4 7

F I
H 01 L 21/306
21/30
21/306

テマコード(参考)

J

5 7 2 B

D

(72)発明者 鈴木 克己
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
一エプソン株式会社内

(72)発明者 中塙 豪
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工
業株式会社内

(72)発明者 山野 邦子
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工
業株式会社内

Fターム(参考)
3B116 AA02 AA03 AB34 AB42 BB02
BB03 BB87 BC01
3B201 AA02 AA03 AB34 AB42 BB02
BB03 BB87 BB92 BB96 BC01
5F043 BB27 CC16 DD08 EE07 EE08
5F046 MA02 MA04 MA10